

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-156954

⑤ Int. Cl.³
G 03 G 5/06
5/04

識別記号
1 0 2
1 1 2
1 1 5

庁内整理番号
7265-2H
7265-2H
7265-2H
7003-4H
6824-5F

④ 公開 昭和55年(1980)12月6日

発明の数 1
審査請求 未請求

// C 09 K 11/06
H 01 L 31/08

(全 8 頁)

⑭ 電子写真用感光体

① 特 願 昭54-65741

② 出 願 昭54(1979)5月28日

⑦ 発 明 者 酒井清
東京都大田区中馬込1丁目3番
6号株式会社リコー内

⑧ 発 明 者 橋本充
東京都大田区中馬込1丁目3番

6号株式会社リコー内

⑦ 発 明 者 川上とみ子
東京都大田区中馬込1丁目3番
6号株式会社リコー内

⑦ 出 願 人 株式会社リコー
東京都大田区中馬込1丁目3番
6号

⑧ 代 理 人 弁理士 小松秀岳

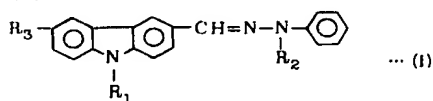
明 細 書

1. 発明の名称

電子写真用感光体

2. 特許請求の範囲

1. 導電性支持体上に下記一般式(I)で示されるヒドラゾン化合物を有効成分として含有する感光層を有することを特徴とする電子写真用感光体。



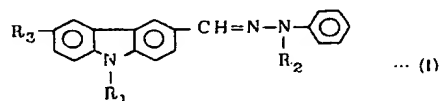
[式中R₁はメチル基、エチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-クロルエチル基を襲わし、R₂はメチル基、エチル基、ベンジル基、フェニル基を襲わし、R₃は塩素、臭素、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ニトロ基を襲わす。]

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真用感光体に関し、更に詳し

(1)

くは次の一般式(I)で示される化合物の少なくとも1つのヒドラゾン化合物を有効成分として含有する感光層を有する新規な感光体に関する。



[式中R₁はメチル基、エチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-クロルエチル基を襲わし、R₂はメチル基、エチル基、ベンジル基、フェニル基を襲わし、R₃は、塩素、臭素、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ニトロ基を襲わす。]

従来、電子写真方式において使用される感光体の光導電性素材として用いられているものにセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛等の無機物質がある。ここにいう「電子写真方式」とは、一般に、光導電性の感光体をまず暗所で例えばコロナ放電などにより帯電せしめ、次いで像光して露光部のみの電荷を選択的に放電させる

(2)

ことによつて静電潜像を得、この潜像部をトナーと呼ばれている染料、顔料等の着色材及び高分子物質等の結着樹脂よりなる換電微粒子などを用いた現像手段で可視化して画像を形成するようにした画像形成法の一つである。このような電子写真方式における感光体に要求される基本的な特性としては、1)暗所で適当な電位に帯電可能なこと、2)暗所における電荷の放電が少ないこと、3)光照射により速やかに電荷を放電することなどがあげられる。従来用いられている前記無機物質は多くの長所を持つていたと同時にさまざまな欠点を有していることは事実である。例えば、現在広く用いられているセレンは前記1)～3)の条件は十分に満足するのであるが製造する条件がむずかしく製造コストが高くなる。可撓性がなくベルト状に加工することが難しい、熱、機械的衝撃に鋭敏なため取扱いに注意を要する等の欠点も持ちあわせている。硫化カドミウムや酸化亜鉛は、結着性樹脂に分散させた感光体が用いられているが、平滑性、硬度、引張

(3)

り強度、耐摩擦性等の機械的な欠点を有するため、そのままでは反復使用に耐えることができない。

近年、これら無機物質の欠点を除去すべく種々の有機物質を用いた電子写真用感光体が提案され、一部実用に供されているものがある。例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾールと2,4,7-トリニトロフルオレン-9-オンとからなる感光体(米国特許3484287)、ポリ-N-ビニルカルバゾールをビリリウム塩系色素で増感したもの(特公昭48-25658)、有機顔料を主成分とする感光体(特開昭47-37543)、染料と樹脂とからなる共晶錯体を主成分とする感光体(特開昭47-10735)などがある。これらの感光体は確かに優れた特性を有するものであり実用的にも価値が高いと思われるものであるが、電子写真のプロセスの点から感光体に対する種々の要求を考慮すると、未だこれらの要求を十分に満足するものが得られていないのが実情である。

(4)

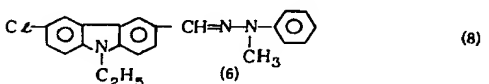
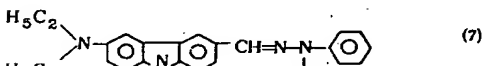
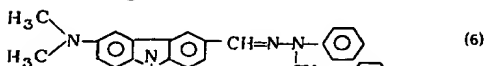
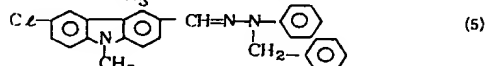
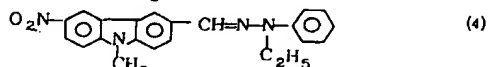
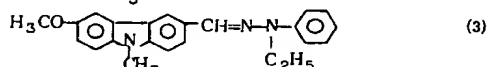
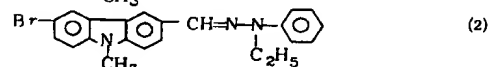
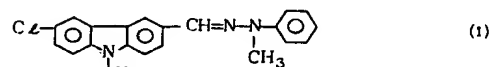
一方これら優れた感光体は、目的により又は作成方法により違いはあるがおしなべて優れた光導電性物質を使用することにより優れた特性を示している。

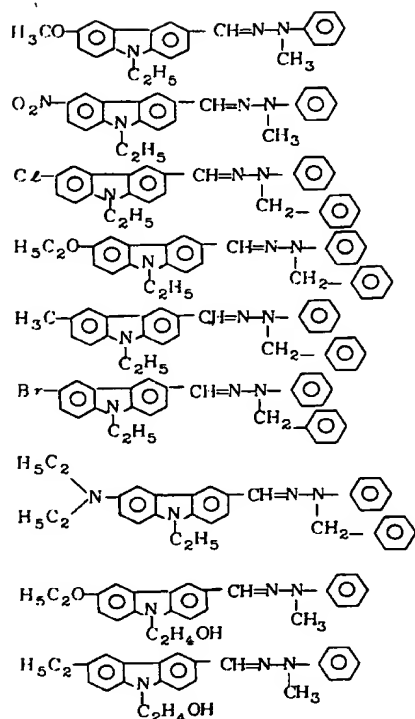
発明者らはこの種光導電性物質の研究を行つた結果、前記一般式(I)で表わされるヒドラゾン化合物が電子写真用感光体の光導電性物質として有効に働くことを発見した。即ち、ヒドラゾン化合物(I)は後述する如く、種々の材料と組合せることにより予期しない効果と驚くほど多面にわたる有用性を有する感光体を提供することができることを見出した。

本発明に記載される前記一般式(I)のヒドラゾン化合物は常法により製造される。即ち必要に応じて縮合剤として少量の酸(水酢酸又は鉍酸)を添加してアルコール中で等分子量の8-ホルミルカルバゾール類とフェニルヒドラジン類を縮合するのである。収量後の精製を容易にするために、わずかに過剰のヒドラジンを用いて反応に供することが適当な場合もある。

(5)

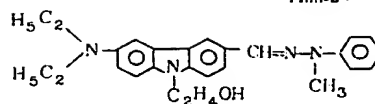
前記一般式(I)に相当する化合物を例示すると、





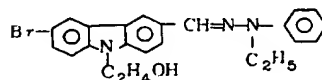
(7)

(9)



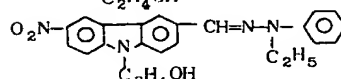
08

00



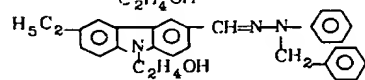
09

00



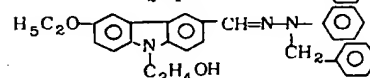
20

02



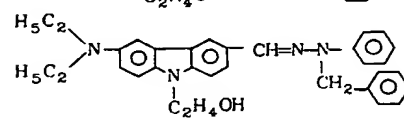
20

03



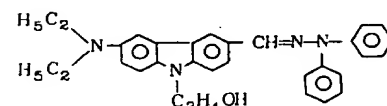
22

04



23

05

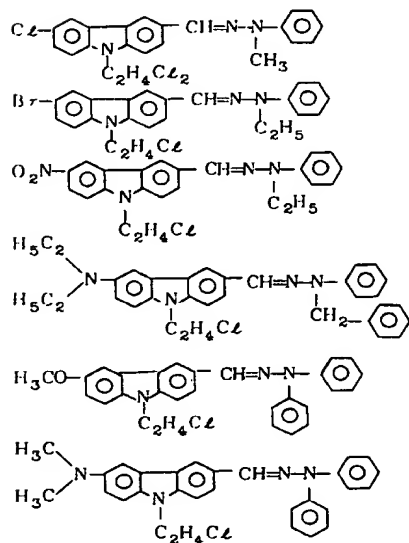


24

06

07

(8)



08

09

00

01

02

03

本発明の感光体は以上のようなヒドラゾン化合物を含むものであるが、これらヒドラゾン化合物の応用の仕方によつて第1～8図の形態をとることができる。第1図の感光体は導電性支

(9)

持体1上にヒドラゾン化合物(1)と増感染料と結着性樹脂よりなる感光層2を設けたものである。第2図の感光体は導電性支持体1上に電荷担体発生物質3をヒドラゾン化合物(1)を結着性樹脂からなる電荷移動媒体4中に分散せしめた感光層2を設けたものである。また第3図の感光体は導電性支持体1上に電荷担体発生物質3を主体とする電荷担体発生層5とヒドラゾン化合物(1)を含む電荷移動層6からなる感光層2を設けたものである。

第1図の感光体において、ヒドラゾン化合物(1)は光導電性物質として作用し、光減衰に必要な電荷担体の生成及び移動はヒドラゾン化合物を介して行われる。しかしながらヒドラゾン化合物(1)はほとんど可視域に吸収を有していないので可視光で画像を形成する目的のためには可視域に吸収を有する増感染料で増感する必要からある。

第2図の感光体の場合は、ヒドラゾン化合物(1)は結着剤(及び場合により可塑剤)と共に電

04

荷移動媒体を形成し、一方無機・有機顔料の如き電荷担体発生物質が電荷担体を発生する。この場合、電荷移動媒体は主として電荷担体発生物質が発生する電荷担体を受け入れ、これを移動する能力を持っている。ここで電荷担体発生物質とヒドラゾン化合物(I)が互いに主に可視域における吸収波長領域が重ならないというのが基本的条件である。これは、電荷担体発生物質に効率よく、電荷担体を発生するために、電荷担体発生物質表面まで光を透過させる必要があるからである。本発明記載のヒドラゾン化合物(I)は可視域にほとんど吸収がなく、一般に可視領域の光線を吸収し、電荷担体を発生する電荷担体発生物質と組合わせた場合特に有効に電荷担体移動物質として働くのが特長である。

第8図の感光体では電荷移動層6を透過して来た光が電荷担体発生層5に到達しその部分で電荷担体の生成が起こり、一方電荷移動層6は電荷担体の注入を受け、その移動を行うもので光減衰に必要な電荷担体の生成は、電荷担体発

00

生物質で、また電荷担体の移動は、電荷移動媒体(主として本発明のヒドラゾン化合物(I)が働く)でというメカニズムは第2図に示した感光体の場合と同様である。ここでもヒドラゾン化合物(I)は電荷移動物質として作用する。

第1図の感光体を作成するには、ヒドラゾン化合物(I)を結着剤溶液に溶解し、さらに必要に応じて増感染料を加えた液を導電性支持体上に塗布・乾燥すればよい。

第2図の感光体を作成するには、電荷担体発生物質の微粒子をヒドラゾン化合物(I)及び結着剤を溶解した溶液に分散せしめ、これを導電性支持体上に塗布・乾燥すればよい、また第8図の感光体は導電性支持体上に、電荷担体発生物質を真空蒸着するか、或いは、電荷担体発生物質の微粒子を必要とあれば、結着剤を溶解した適当な溶媒中に分散し、更に必要であれば、例えばバフ研磨等の方法により表面仕上げするか、膜厚を調整した後、その上にヒドラゾン化合物(I)及び結着剤を含む溶液を塗布・乾燥して得ら

02

れる。塗布法は通常の手段、例えばドクターブレード、ワイヤーバーなどで行う。

感光層の厚さは第1図及び第2図のものでは約8~50 μ 好ましくは5~20 μ である。また、第3図のものでは電荷担体発生層の厚みは5 μ 以下好ましくは2 μ 以下がよく、電荷移動層の厚さは約8~50 μ 好ましくは5~20 μ である。また、第1図の感光体において、感光層中のヒドラゾン化合物(I)の割合は、感光層に対して80~70重量%、好ましくは約50重量%が適当である。また、可視領域に感光性を与えるために用いられる増感染料は感光層に対して0.1~5重量%好ましくは0.5~8重量%が適当である。第2図の感光体において、感光層中のヒドラゾン化合物(I)の割合は、10~95重量%好ましくは80~90重量%であり、また電荷担体発生物質の割合は50重量%以下、好しくは、20重量%以下である。第3図の感光体における電荷移動層中のヒドラゾン化合物(I)の割合は第2図の感光体の感光層の場合と同

03

様に10~95重量%好ましくは80~90重量%である。なお、第1~8図のいずれの感光体の作成においても、結着剤と共に可塑剤を併用することができる。

本発明の感光体において導電性支持体としては、アルミニウム等の金属板又は金属箔、アルミニウムなどの金属を蒸着したプラスチックフィルム或いは導電性処理を施した紙等が使用される。結着剤としてはポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネートなどの縮合樹脂やポリビニルケトン、ポリステレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミドなどのビニル重合体などが挙げられるが、絶縁性で且つ接着性のある樹脂は全て使用できる。可塑剤としてはハロゲン化パラフィン、ポリ塩化ビフェニル、ジメチルナフタレン、ジブチルフタレートなどが挙げられる。また第1図の感光体に用いられる増感染料としては、ブリリアンドグリーン、ビクトリアブルーB、メチルバイオレット、ク

04

リスタルバイオレット、アシッドバイオレット 6 B のようなトリアリルメタン染料、ローダミン H、ローダミン 6 G、ローダミン G エキストラ、エオシン S、エリスロシン、ローズベンガル、フロレッツセンのようなキサントゲン染料、メチレンブルーのようなチアジン染料、シアニンのようなシアニン染料、2, 6 - ジフェニル - 4 - (N, N - ジメチルアミノフェニル) チアピリリウムパークロレート、特公昭 4 8 - 25658 公報に記載されているベンゾピリリウム塩などのピリリウム染料などが挙げられる。第 2 図及び第 8 図に用いられる電荷発生物質としては、例えばセレン、セレン-テルル、硫化カドミウム、硫化カドミウム-セレンなどの無機顔料、有機顔料としては例えば、シーアイビグメントブルー 25 (カラーインデックス CI 21180) シーアイビグメントレッド 41 (CI 21200)、シーアイアシッドレッド 52 (CI 45100)、シーアイベーシックレッド 8 (CI 45210)

カルバゾール骨核を有するアゾ顔料 (特開昭 53-95966)

09

なお、以上のようにして得られる感光体にはいづれも導電性支持体と感光層の間に必要に応じて接着層又はバリヤ層を設けることができる。これらの層に用いられる。材料としてはポリアミド、ニトロセルロース、酸化アルミニウムなどが適当でまた膜厚は 1 μ 以下が好ましい。

本発明の感光体を用いて複写を行なうには、感光層面に帯電、露光を施した後現像を行ない必要によつて紙などへ転写を行うことにより達成される。

本発明の感光体は一般に感度が高くまた可視性に富むなどのすぐれた利点を有する。

以下に実施例を示す。

実施例 1

ダイアンプル (CI 21180) 2 部にテトラヒドロフラン 98 部を加え、これをボールミル中で粉碎混合して電荷担体発生顔料液を得る。これをアルミニウム蒸着したポリエステルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、自然乾燥して厚さ 1 μ の電荷担体発生層を形成せし

09

特開昭 55-156954 (5)

スチリスチルベン骨核を有するアゾ顔料 (特開昭 53-1884452)

トリフェニルアミン骨核を有するアゾ顔料 (特開昭 53-182847)

ジベンゾチオフェン骨核を有するアゾ顔料 (特開昭 52-86255)

オキサジアゾール骨核を有するアゾ顔料 (特開昭 52-77155)

フルオレノン骨核を有するアゾ顔料 (特開昭 52-87351)

ビススチルベン骨核を有するアゾ顔料 (特開昭 52-81790)

ジスチルオキサジアゾール骨核を有するアゾ顔料 (特開昭 52-66711)

ジスチルカルバゾール骨核を有するアゾ顔料 (特開昭 52-81791)

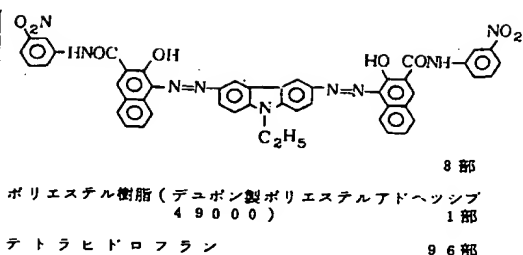
などのアゾ顔料、例えばシーアイビグメントブルー 16 (CI 74100)、などのフタロシアニン系顔料、例えばシーアイバットブラウン 5 (CI 78410)、シーアイバットダイ (CI 78030) などのインジゴ系顔料、アルゴスカーレット H (バイエル社製)、インダンスレンスカーレット R (バイエル社製) などのペリレン系顔料などがあげられる。

09

める。次いで構造式 17 で示されるヒドラゾン 2 部、ポリカーボネート樹脂 (タイジン製商品名: パンライト L) 3 部およびテトラヒドロフラン 45 部を混合溶解して得た電荷移動層形成液を、上記の電荷担体発生層上にドクターブレードを用いて塗布し、100℃で10分間乾燥して厚さ約 10 μ の電荷移動層を形成せしめて感光体をつくつた。この感光体について、静電複写紙試験装置 (KK 川口電機製作所製、SP 428 型) を用いて -6KV のコロナ放電を 20 秒間行なつて負に帯電せしめた後、20 秒間暗所に放置し、その時の表面電位 V_{p0} (V) を測定し、次いでタンダステンランプによつてその表面が照度 20 ルックスになるようにして光を照射し、その表面電位が V_{p0} の 1/2 になるまでの時間 (秒) を求め、露光量 $E_{1/2}$ (ルックス・秒) を得た。その結果は $V_{p0} = -670$ V、 $E_{1/2} = 83$ ルックス・秒であつた。

実施例 2

09



からなる液をボールミル中で粉砕混合して電荷担体発生顔料分散液を得る。これをアルミニウム蒸着したポリエステルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、80℃の乾燥器中で5分間乾燥して厚さ1μの電荷担体発生層を形成せしめる。次いで、構造式5で表わされるヒドラゾン2部、ポリカーボネート樹脂(テイジン製：商品名パンライトL)8部、およびテトラヒドロフラン45部を混合溶解して得た電荷移動層形成液を上記の電荷担体発生層上にドクターブレードを用いて塗布し、100℃で10分間乾燥して厚さ約10μの電荷移動層を形成

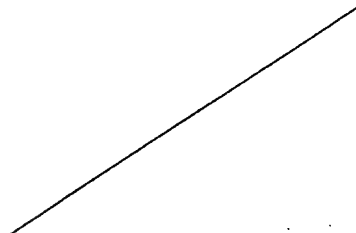
09

せしめて本発明の感光体をつくつた。

この感光体について実施例1と同様にマイナス帯電を行ない V_{po} 、 $E_{1/2}$ を測定したところ、 $V_{po} = -670$ V、 $E_{1/2} = 9$ ルックス・秒であつた。

実施例 8, 4

実施例2と同様にして、電荷発生顔料および電荷移動物質をかえたところ表1の如き結果を得た。



02

02

例	電 荷 移 動 層 形 成 液	電 荷 担 体 発 生 層 形 成 液	電 荷 移 動 物 質	V_{po}	$E_{1/2}$
3			20	1270 V	7.5 ルックス・秒
4			28	890 V	6.8 ルックス・秒

表 1

実施例 5

実施例1～4で得られた感光体を用い市販の複写機により負帯電せしめた後、原図を介して光を照射して静電潜像を形成せしめ正帯電のトナーを有する乾式現像剤を用いて現像し、その画像を上質紙に静電的に転写して充糖を行ない鮮明な画像を得た。現像剤として湿式現像剤を用いた場合にも同じように鮮明な画像を得た。

実施例 6

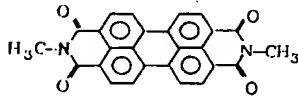
厚さ約300μのアルミニウム板上に、セレンを厚さ1μに真空蒸着して電荷担体発生層を形成せしめる。次いで、構造式9で表わされるヒドラゾン2部、ポリエステル樹脂(デュポン社製：ポリエステルアドヘシブ49000)8部およびテトラヒドロフラン45部を混合溶解して電荷移動層形成液をつくり、これを上記の電荷担体発生層(セレン蒸着層)上にドクターブレードを用いて塗布し、自然乾燥した後減圧下で乾燥して厚さ約10μの電荷移動層を形成せしめて本発明の感光体を得た。

02

この感光体を実施例1と同じようにして V_{p0} および $E_{1/2}$ を測定したところ $V_{p0} = -910$ V、 $E_{1/2} = 95$ ルックス・秒であつた。

実施例7

実施例6のセレンの代りにペリレン系顔料



を厚さ約 0.3μ に真空蒸着して電荷担体発生層を形成せしめる。次いで電荷移動物質としては構造式(9)に代えた以外は実施例6と同様な感光体を作成したところ、 $V_{p0} = -670$ V $E_{1/2} = 51$ ルックス・秒であつた。

実施例8

実施例6, 7で得られた感光体を用い市販の複写機により負帯電せしめた後原図を介して光照射して静電潜像を形成せしめ正帯電のトナーを有する乾式現像剤を用いて現像し、その画像を上質紙に静電的に転写して定着を行ない鮮明な画像を得た。現像剤として湿式現像剤を用い

23

た場合にも同じように鮮明な画像を得た。

実施例9

クロルダイアンブルー1部にテトラヒドロフラン158部を加えた混合物をボールミル中で粉碎混合した後、これに構造式29で示されるヒドラゾン化合物12部、ポリエステル樹脂(デュポン社製ポリエステルアドヘシブ49000)18部を加えて、更に混合して得た感光剤形成液を、アルミニウム蒸着ポリエステルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、 100°C で30分間乾燥して厚さ約 1.6μ の感光層を形成せしめて本発明の感光体をつくつた。

この感光体について実施例1で用いたと同じ装置を使用し、 $+6$ KVのコロナ放電によつて正帯電せしめ、同様に V_{p0} および $E_{1/2}$ を測定したところ、 $V_{p0} = 710$ V、 $E_{1/2} = 157$ ルックス・秒であつた。

実施例10～12

実施例8において電荷担体発生顔料および電荷移動物質を表2に示した代えた他は実施例9

と同一

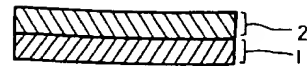
24

と同じ感光体作成法に従つて感光体を作成し、以下これらの感光体について実施例1と同じ測定を行ない表2の結果を得た。

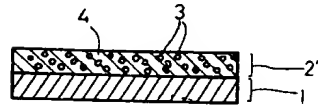
表 2

例	電 荷 発 生 顔 料	電 荷 移 動 物 質	V_{p0} V	$E_{1/2}$ ルックス・秒
10		(1)	690	85
11		(18)	870	107
12		(25)	810	89

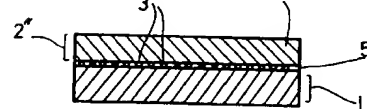
第 1 図



第 2 図



第 3 図



実施例 13

実施例 9 ~ 12 で得られた感光体を用い市販の複写機により正帯電せしめた被写像を介して光を照射して静電潜像を形成せしめ負帯電のトナーを有する乾式現像剤を用いて現像し、その画像を上質紙に静電的に転写して定着を行ない鮮明な画像を得た。現像剤として湿式現像剤を用いた場合にも同じように鮮明な画像を得た。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図 ~ 第 3 図は本発明に係る感光体の拡大断面図である。

- 1 … 導電性支持体 2, 2', 2'' … 感光層
 3 … 電荷担体発生物質 4 … 電荷移動媒体
 5 … 電荷担体発生層 6 … 電荷移動層

特許出願人 株式会社 リコー

代理人弁理士 小 松 秀 岳

20